

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06151962 A**(43) Date of publication of application: **31.05.94**

(51) Int. Cl.

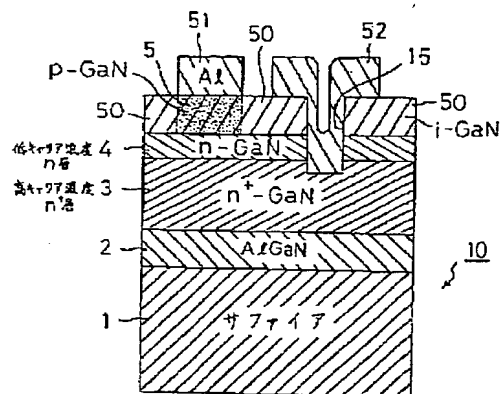
**H01L 33/00**(21) Application number: **04316596**(22) Date of filing: **29.10.92**(71) Applicant: **TOYODA GOSEI CO  
LTD AKASAKI ISAMU AMANO  
HIROSHI**(72) Inventor: **MANABE KATSUhide  
KOIDE NORIKATSU  
YAMADA MASAMI  
KATO HISAYOSHI  
AKASAKI ISAMU  
AMANO HIROSHI****(54) NITROGEN-III COMPOUND SEMICONDUCTOR  
LUMINOUS ELEMENT AND MANUFACTURE  
THEREOF**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To improve the luminous intensity of blue color and the crystallinity of GaN.

**CONSTITUTION:** The title luminous element consists of a sapphire substrate 1, and a light-emitting section; the light-emitting section consists of a plurality of layers composed of nitrogen-III compound semiconductor (including  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{In}_y\text{N}_{1-x-y}$ ;  $x=0$ ,  $y=0$ ,  $x=y=0$ ). The luminous element includes an amorphous ( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ;  $x=0$ ) buffer layer 2 with a thickness of 100 $\text{\AA}$ -500 $\text{\AA}$ ; formed at a temperature of 400°C-800°C, and the layers 3, 4 and 5 of the light-emitting section are formed on the buffer layer 2. The presence of the buffer layer 2 improves the crystallinity of GaN formed thereon, resulting in improved the luminous intensity.

COPYRIGHT: (C) 1994, JPO&amp;Japio



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-151962

(43)公開日 平成6年(1994)5月31日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H01L 33/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 7376-4M

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-316596

(22)出願日 平成4年(1992)10月29日

(71)出願人 000241463

豊田合成株式会社

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1  
番地

(71)出願人 591014949

赤崎 勇

愛知県名古屋市西区浄心1丁目1番38-  
805

(71)出願人 591014950

天野 浩

愛知県名古屋市名東区神丘町2丁目21 虹  
ヶ丘東団地19号棟103号室

(74)代理人 弁理士 藤谷 修

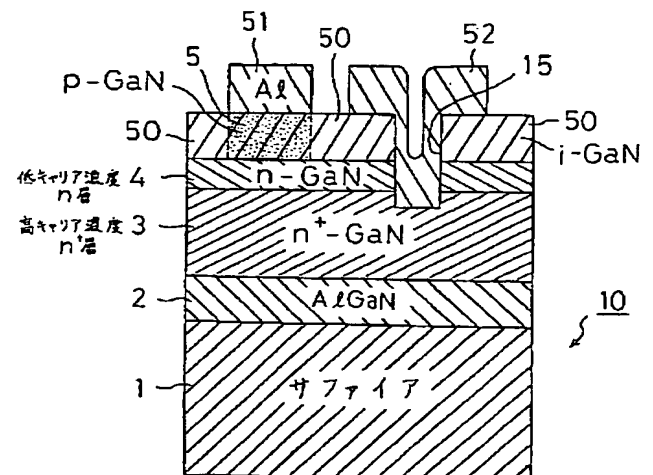
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 窒素-3属元素化合物半導体発光素子及び製造方法

(57)【要約】

【目的】青色の発光強度を向上させること及びGaNの結晶性の向上。

【構成】サファイア基板1と、窒素-3属元素化合物半導体( $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ ;  $x=0, y=0, x=y=0$ を含む)から成る複数の層で構成された発光部とを有する発光素子において、温度 $400^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ において、非晶質の( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ;  $x\neq 0$ )を厚さ $100\text{\AA}\sim 500\text{\AA}$ に形成されたバッファ層2を有し、バッファ層上に発光部の各層3, 4, 5, 50を形成した。バッファ層2の存在によりその上に形成されるGaNの結晶性が向上した。その結果、発光輝度が向上した。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 サファイア基板と、窒素-3属元素化合物半導体( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ ;  $x=0, y=0, x=y=0$ を含む)から成る複数の層で構成された発光部とを有する発光素子において、

前記サファイア基板上に、温度400℃～800℃において、非晶質の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ;  $x \neq 0$ が厚さ100Å～500Åに形成されたバッファ層を有し、

前記バッファ層上に前記発光部の各層を形成したことを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項2】 サファイア基板上に窒素-3属元素化合物半導体( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ ;  $x=0, y=0, x=y=0$ を含む)から成る層をエピタキシャル成長させる方法において、

前記サファイア基板上に、温度400℃～800℃において、厚さ100Å～500Åの非晶質の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ;  $x \neq 0$ から成るバッファ層を成長させ、そのバッファ層上に温度1000℃～1200℃で窒素-3属元素化合物半導体( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ ;  $x=0, y=0, x=y=0$ を含む)をエピタキシャル成長させる半導体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は青色発光の窒素-3属元素化合物半導体発光素子に関する。

## 【0002】

【従来技術】従来、青色の発光ダイオードとしてGaN系の化合物半導体を用いたものが知られている。そのGaN系の化合物半導体は直接遷移であることから発光効率が高いこと、光の3原色の1つである青色を発光色とすること等から注目されている。

【0003】このようなGaN系の化合物半導体を用いた発光ダイオードは、サファイア基板上に窒化アルミニウム又は窒化ガリウムから成るバッファ層を介在させて、n型のGaN系の化合物半導体から成るn層を成長させ、そのn層の上にp型不純物を添加して半絶縁性のi型のGaN系の化合物半導体から成るi層又は熱処理又は電子線照射によりp型のGaN系の化合物半導体から成るp層を成長させた構造をとっている(特開昭62-119196号公報、特開昭63-188977号公報、JJAP Vol.30, No.12A, 1999年12月, pp.L1998-L2008、JJAP Vol.31, Part2, No.2B, 1992年2月, pp.L139-L142)。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記構造の発光ダイオードの発光強度は未だ十分ではなく、改良が望まれている。本発明者らは、研究を重ねた結果、サファイア基板上に良質な窒素-3属元素化合物半導体( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ ;  $x=0, y=0, x=y=0$ を含む)のエピタキシャル成長膜を得ることができた。この結果、発光輝度が向上した。本発明は、この問題を解決するものであり、青色の発光強度を向上させることを目的としている。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、サファイア基板と、窒素-3属元素化合物半導体( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ ;  $x=0, y=0, x=y=0$ を含む)から成る複数の層で構成された発光部とを有する発光素子において、サファイア基板上に、温度400℃～800℃において、非晶質の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ;  $x \neq 0$ が厚さ100Å～500Åに形成されたバッファ層を有し、バッファ層上に発光部の各層を形成したことを特徴とする。

【0006】又、他の発明は、サファイア基板上に窒素-3属元素化合物半導体( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ ;  $x=0, y=0, x=y=0$ を含む)から成る層をエピタキシャル成長させる方法において、サファイア基板上に、温度400℃～800℃において、厚さ100Å～500Åの非晶質の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ;  $x \neq 0$ から成るバッファ層を成長させ、そのバッファ層上に温度1000℃～1200℃で窒素-3属元素化合物半導体( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ ;  $x=0, y=0, x=y=0$ を含む)をエピタキシャル成長させることを特徴とする製造方法である。

## 【0007】

【作用及び発明の効果】上記のように、サファイア基板上に、温度400℃～800℃において、厚さ100Å～500Åの $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ;  $x \neq 0$ から成る非晶質のバッファ層を形成した結果、その上にエピタキシャル成長される窒素-3属元素化合物半導体( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ ;  $x=0, y=0, x=y=0$ を含む)の結晶性を向上させることができた。この結果、発光素子の発光輝度が向上した。

## 【0008】

【実施例】以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。

## 30 第1実施例

図1において、発光ダイオード10は、サファイア基板1を有しており、そのサファイア基板1に500Åの $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ( $x=0.1$ )のバッファ層2が形成されている。そのバッファ層2の上には、順に、膜厚約2.2μmのGaNから成る高キャリア濃度n<sup>+</sup>層3と膜厚約1.5μmのGaNから成る低キャリア濃度n層4が形成されており、更に、低キャリア濃度n層4の上に膜厚約0.2μmのGaNから成るi層50が形成されている。又、そのi層50の所定領域にはp型を示すp型部5が形成されている。

【0009】i層50の上面からは、i層50と低キャリア濃度n層4とを貫通して高キャリア濃度n<sup>+</sup>層3に至る孔15が形成されている。その孔15を通して高キャリア濃度n<sup>+</sup>層3に接合されたアルミニウムで形成された電極52がi層50上に形成されている。又、p型部5の上面には、p型部5に対するアルミニウムで形成された電極51が形成されている。高キャリア濃度n<sup>+</sup>層3に対する電極52は、p型部5に対してi層50により絶縁分離されている。

【0010】次に、この構造の発光ダイオード10の製造方法について説明する。製造工程を示す図2から図8

は、ウエハにおける1素子のみに関する断面図であり、実際には図に示す素子が繰り返し形成されたウエハに関して次の製造処理が行われる。そして、最後に、ウエハが切断されて各発光素子が形成される。

【0011】上記発光ダイオード10は、有機金属化合物気相成長法(以下「MOVPE」と記す)による気相成長により製造された。用いられたガスは、 $\text{NH}_3$ とキャリアガス $\text{H}_2$ とトリメチルガリウム( $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ ) (以下「TMG」と記す)とトリメチルアルミニウム( $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ) (以下「TMA」と記す)とシラン( $\text{SiH}_4$ )とビスシクロペンタジエニルマグネシウム $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  (以下、「 $\text{CP}_2\text{Mg}$ 」と記す)である。

【0012】図2に示す構成に、各層が積層される。その手順を説明する。有機洗浄及び熱処理により洗浄したA面を主面とする単結晶のサファイア基板1をMOVPE装置の反応室に載置されたサセプタに装着する。次に、常圧で $\text{H}_2$ を流速2 litre/分で反応室に流しながら温度1100℃でサファイア基板1を気相エッチングした。次に、温度を400℃まで低下させて、 $\text{H}_2$ を20 litre/分、 $\text{NH}_3$ を10 litre/分、TMAを $1.8 \times 10^{-5}$ モル/分、TMGを $1.6 \times 10^{-4}$ モル/分で供給して $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ( $x=0.1$ )のバッファ層2が約500Åの厚さに形成された。

【0013】次に、サファイア基板1の温度を1150℃に保持し、 $\text{H}_2$ を20 litre/分、 $\text{NH}_3$ を10 litre/分、TMGを $1.7 \times 10^{-4}$ モル/分、 $\text{H}_2$ で0.86ppmまで希釈したシラン( $\text{SiH}_4$ )を200 ml/分の割合で30分間供給し、膜厚約2.2μm、キャリア濃度 $1.5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のGaNから成る高キャリア濃度 $n^+$ 層3を形成した。

【0014】続いて、サファイア基板1の温度を1150℃に保持し、 $\text{H}_2$ を20 litre/分、 $\text{NH}_3$ を10 litre/分、TMGを $1.7 \times 10^{-4}$ モル/分の割合で20分間供給し、膜厚約1.5μm、キャリア濃度 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ のGaNから成る低キャリア濃度 $n$ 層4を形成した。次に、サファイア基板1を900℃にして、 $\text{H}_2$ を20 litre/分、 $\text{NH}_3$ を10 litre/分、TMGを $1.7 \times 10^{-4}$ モル/分、 $\text{CP}_2\text{Mg}$ を $3 \times 10^{-6}$ モル/分の割合で3分間供給して、膜厚0.2μmのGaNから成るi層50を形成した。この状態では、i層50は絶縁体である。

【0015】図3に示すように、i層50の上に、スパッタリングにより $\text{SiO}_2$ 層11を2000Åの厚さに形成した。次に、その $\text{SiO}_2$ 層11上にフォトレジスト12を塗布した。そして、フォトリソグラフにより、i層50において $n$ 層4に至るように形成される孔15に対応する電極形成部位Aのフォトレジストを除去した。

【0016】次に、図4に示すように、フォトレジスト12によって覆われていない $\text{SiO}_2$ 層11をフッ化水素酸系エッチング液で除去した。次に、図5に示すように、フォトレジスト12及び $\text{SiO}_2$ 層11によって覆われていない部位のi層50とその下の低キャリア濃度 $n$ 層4と高キャリア濃度 $n^+$ 層3の上面一部を、真空度0.04Tor

r、高周波電力0.44W/cm<sup>2</sup>、 $\text{BCl}_3$ ガスを10 ml/分の割合で供給しドライエッチングした後、Arでドライエッチングした。この工程で、高キャリア濃度 $n^+$ 層3に対する電極取出しのための孔15が形成された。

【0017】次に、図6に示すように、i層50上に残っている $\text{SiO}_2$ 層11をフッ化水素酸で除去した。次に、図7に示すように、i層50の所定領域にのみ、反射電子線回析装置を用いて電子線を照射して、p型半導体のp型部5が形成された。電子線の照射条件は、加速電圧10KV、試料電流1μA、ビームの移動速度0.2mm/sec、ビーム径60μmφ、真空度 $2.1 \times 10^{-5}$ Torrである。この電子線の照射により、i層50の抵抗率は $10^8 \Omega\text{cm}$ 以上の絶縁体から抵抗率35Ωcmのp型半導体となった。

【0018】この時、p型部5以外の部分、即ち、電子線の照射されなかった部分は、絶縁体のi層50のままである。従って、p型部5は、縦方向に対しては、低キャリア濃度 $n$ 層4とpn接合を形成するが、横方向には、p型部5は、周囲に対して、i層50により電氣的に絶縁分離される。

【0019】次に、図8に示すように、p型部5とi層50の上面と孔15を通して高キャリア濃度 $n^+$ 層3とに、Al層20が蒸着により形成された。そして、そのAl層20の上にフォトレジスト21を塗布して、フォトリソグラフにより、そのフォトレジスト21が高キャリア濃度 $n^+$ 層3及びp型部5に対する電極部が残るように、所定形状にパターン形成した。

【0020】次に、そのフォトレジスト21をマスクとして下層のAl層20の露出部を硝酸系エッチング液でエッチングし、フォトレジスト21をアセトンで除去した。このようにして、図1に示すように、高キャリア濃度 $n^+$ 層3の電極52、p型部5の電極51を形成した。その後、上述のように形成されたウエハが各素子毎に切断された。

【0021】尚、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ のバッファ層の結晶構造は、無定形構造の中に、多結晶又は微結晶が混在した状態であると思われる。このような結晶状態の時に、その層の上に成長するGaN層の結晶性が良くなると思われる。GaN層の結晶性を良くするには、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ のバッファ層における多結晶又は微結晶の存在割合は1~90%、その大きさは0.1μm以下が望ましいと思われる。

## 【0022】第2実施例

図1に示す構造の第1実施例の発光ダイオードにおいて、高キャリア濃度 $n^+$ 層3、低キャリア濃度 $n$ 層4、i層50、p型部5を、それぞれ、 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.3}\text{N}$ とした。高キャリア濃度 $n^+$ 層3は、シリコンを添加して電子濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ に形成し、低キャリア濃度 $n$ 層4は不純物無添加で電子濃度 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ に形成した。i層50はマグネシウム(Mg)を添加し、p型部5はその後、所定の領域に電子線を照射して正孔濃度 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ に形成した。

5

【0023】次に、この構造の発光ダイオード10も第1実施例の発光ダイオードと同様に製造することができる。トリメチルインジウム( $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ )がTMG、TMA、シラン、 $\text{CP}_2\text{Mg}$  ガスに加えて使用された。生成温度、ガス流量は第1実施例と同じである。トリメチルインジウムを  $1.7 \times 10^{-4}$  モル/分で供給することを除いて他のガスの流量は第1実施例と同一である。

【0024】このようにして製造された発光ダイオード10の発光強度を測定したところ10mcdであり、発光寿命は、 $10^4$  時間であった。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の具体的な一実施例に係る発光ダイオードの構成を示した構成図。

【図2】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図3】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図4】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

6

【図5】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図6】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

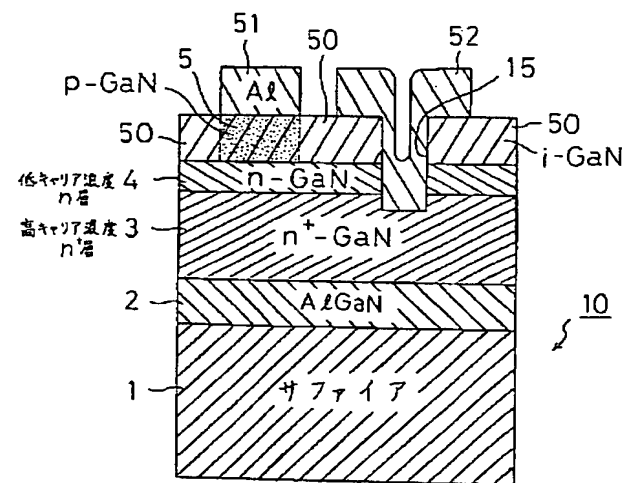
【図7】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図8】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

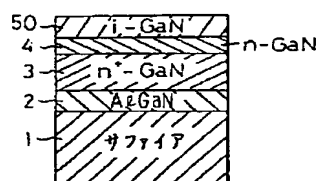
#### 【符号の説明】

- 10…発光ダイオード  
1…サファイア基板  
2…バッファ層  
3…高キャリア濃度  $n^+$  層  
4…低キャリア濃度  $n$  層  
5…p型部  
50…i層  
51, 52…電極  
15…孔

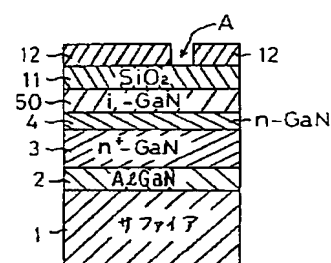
【図1】



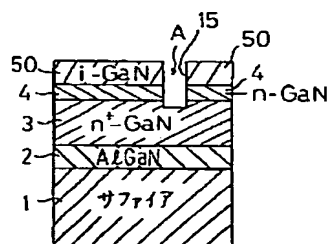
【図2】



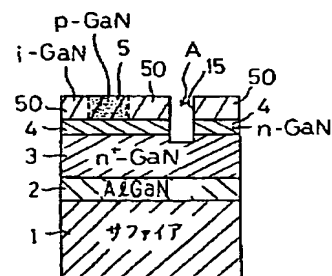
【図3】



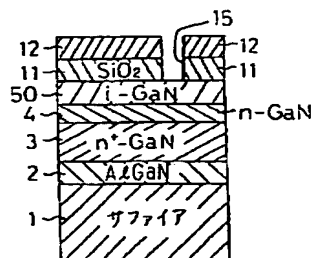
【図6】



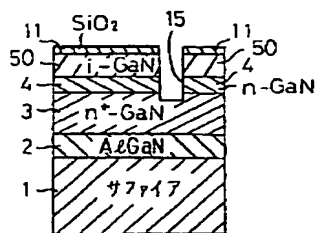
【図7】



【図4】



【図5】



(72)発明者 真部 勝英  
愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1  
番地 豊田合成株式会社内

(72)発明者 小出 典克  
愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1  
番地 豊田合成株式会社内

(72)発明者 山田 正巳  
愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1  
番地 豊田合成株式会社内

(72) 発明者 加藤 久喜  
愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1  
番地 豊田合成株式会社内

(72) 発明者 赤崎 勇  
愛知県名古屋市中区浄心 1 丁目 1 番 38-  
805

(72) 発明者 天野 浩  
愛知県名古屋市中区神丘町二丁目 21 虹  
ヶ丘東団地 19 号棟 103 号室

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第2区分

【発行日】平成11年(1999)4月9日

【公開番号】特開平6-151962

【公開日】平成6年(1994)5月31日

【年通号数】公開特許公報6-1520

【出願番号】特願平4-316596

【国際特許分類第6版】

H01L 33/00

【FI】

H01L 33/00 C

【手続補正書】

【提出日】平成9年9月17日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】窒素-3族元素化合物半導体発光素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコン(Si)がドーピングされたn型の窒素-3族元素化合物半導体から成るn層と、前記n層の上に形成されたインジウム(In)を含む窒素-3族元素化合物半導体から成る発光層と、前記発光層上に形成されたマグネシウム(Mg)がドーピングされたp型の窒素-3族元素化合物半導体から成るp層とを有する窒素-3族元素化合物半導体発光素子。

【請求項2】 前記n層は、基板上にバッファ層を介して成長させたことを特徴とする請求項1に記載の窒素-3族元素化合物半導体発光素子。

【請求項3】 前記バッファ層は、3族窒化物化合物からなることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の窒素-3族元素化合物半導体発光素子。

【請求項4】 前記バッファ層は、前記n層の半導体の成長温度よりも低い温度で形成されたことを特徴とする請求項2又は請求項3に記載の窒素-3族元素化合物半導体発光素子。

【請求項5】 前記n層は一般式 $Al_{x1}Ga_{y1}In_{1-x1-y1}N$ ( $0 \leq x1 \leq 1, 0 \leq y1 \leq 1, 0 \leq x1+y1 \leq 1$ )、前記発光層は一般式 $Al_{x2}Ga_{y2}In_{1-x2-y2}N$ ( $0 \leq x2 \leq 1, 0 \leq y2 \leq 1, 0 \leq x2+y2 < 1$ )、前記p層は一般式 $Al_{x3}Ga_{y3}In_{1-x3-y3}N$ ( $0 \leq x3 \leq 1, 0 \leq y3 \leq 1, 0 \leq x3+y3 \leq 1$ )でそれぞれ表される任意の組成比の半導体から成ることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の窒素-3族元素化合物半導体発光素子。

【請求項6】 前記p層は、窒素-3族元素化合物半導体を低抵抗化したことを特徴とする請求項1乃至請求項

5に記載の窒素-3族元素化合物半導体発光素子。

【請求項7】 前記発光層はn伝導型であることを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれか1項に記載の窒素-3族元素化合物半導体発光素子。

【請求項8】 前記発光層は不純物がドーピングされていないことを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれか1項に記載の窒素-3族元素化合物半導体発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は青色発光の窒素-3族元素化合物半導体発光素子に関する。

【従来技術】

【0002】

【従来技術】従来、青色の発光ダイオードとしてGaN系の化合物半導体を用いたものが知られている。そのGaN系の化合物半導体は直接遷移であることから発光効率が高いこと、光の3原色の1つである青色を発光色とすること等から注目されている。

【0003】このようなGaN系の化合物半導体を用いた発光ダイオードは、サファイア基板上に窒化アルミニウム又は窒化ガリウムから成るバッファ層を介在させて、n型のGaN系の化合物半導体から成るn層を成長させ、そのn層の上にp型不純物を添加して半絶縁性のi型のGaN系の化合物半導体から成るi層又は熱処理又は電子線照射によりp型のGaN系の化合物半導体から成るp層を成長させた構造をとっている(特開昭62-119196号公報、特開昭63-188977号公報、JJAP Vol.30, No.12A, 1999年12月, pp.L1998-L2008、JJAP Vol.31, Part2, No.2B, 1992年2月, pp.L139-L142)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記構造の発光ダイオードの発光強度は未だ十分ではなく、改良が望まれている。本発明者らは、研究を重ねた結果、サファイア基板上に良質な窒素-3族元素化合物半導体( $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ ;  $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq x+y \leq 1$ )のエピタキシャル成長膜を得ることができた。この結果、発光輝

度が向上した。本発明は、この問題を解決するものであり、青色の発光強度を向上させることを目的としている。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、シリコン(Si)がドーパされたn型の窒素-3族元素化合物半導体から成るn層と、n層の上に形成されたインジウム(In)を含む窒素-3族元素化合物半導体から成る発光層と、発光層上に形成されたマグネシウム(Mg)がドーパされたp型の窒素-3族元素化合物半導体から成るp層とを有することを特徴とする。請求項2の発明は、n層を基板上にバッファ層を介して成長させたことを特徴とし、請求項3の発明は、そのバッファ層を、3族窒化物とし、請求項4の発明は、バッファ層を、n層の半導体の成長温度よりも低い温度で形成されたことを特徴とする。請求項5の発明は、n層は一般式 $\text{Al}_{x1}\text{Ga}_{y1}\text{In}_{1-x1-y1}\text{N}$ ( $0 \leq x1 \leq 1, 0 \leq y1 \leq 1, 0 \leq x1+y1 \leq 1$ )、発光層は一般式 $\text{Al}_{x2}\text{Ga}_{y2}\text{In}_{1-x2-y2}\text{N}$ ( $0 \leq x2 \leq 1, 0 \leq y2 \leq 1, 0 \leq x2+y2 < 1$ )、p層は一般式 $\text{Al}_{x3}\text{Ga}_{y3}\text{In}_{1-x3-y3}\text{N}$ ( $0 \leq x3 \leq 1, 0 \leq y3 \leq 1, 0 \leq x3+y3 \leq 1$ )でそれぞれ表される任意の組成比の半導体から成ることを特徴とし、請求項6の発明は、p層は窒素-3族元素化合物半導体を低抵抗化したことを特徴とする。請求項7の発明は、発光層はn伝導型であることを特徴とし、請求項8の発明は、発光層は不純物をドーパしないことを特徴とする。

#### 【0006】

【作用及び発明の効果】上記のように、シリコン(Si)がドーパされたn型の窒素-3族元素化合物半導体から成るn層を用いているので、半導体を良結晶性で導電率を高くすることができる結果、発光層への注入効率が向上するために発光強度が向上し、駆動電圧が低下する。又、発光層をn層の上に形成されたインジウム(In)を含む窒素-3族元素化合物半導体とすることで、より長い波長の青色発光が容易となる。さらに、p層をマグネシウム(Mg)がドーパされた窒素-3族元素化合物半導体から成る層とすることで、正孔濃度を増大でき、発光層への正孔の注入効率が向上し、発光強度が向上する。請求項2、3、4のようにバッファ層を形成することで、その上の層の結晶性をより良好にでき、Siドーパにより導電率を制御することが可能となり、発光層の結晶性を向上でき、Mgドーパによるp層の低抵抗化が容易となる。この結果、発光強度が向上する。請求項5では、ダブルヘテロ接合が可能となり、発光波長の調整及び発光層での電子と正孔の閉じ込めによる発光強度を向上できる。請求項6では、低抵抗化のp層により発光強度を向上できる。請求項7では、発光層をn伝導型とすることで、発光強度が向上する。請求項8では、発光層を不純物をドーパしない層とすることで、結晶性が良くなり、発光強度が向上する。

#### 【0008】

【実施例】以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。

#### 第1実施例

図1において、発光ダイオード10は、サファイア基板1を有しており、そのサファイア基板1に500 Åの $\text{Al}_{x1}\text{Ga}_{1-x1}\text{N}$ ( $x=0.1$ )のバッファ層2が形成されている。そのバッファ層2の上には、順に、膜厚約2.2 μmのGaNから成る高キャリア濃度n<sup>+</sup>層3と膜厚約1.5 μmのGaNから成る発光層である低キャリア濃度n層4が形成されており、更に、低キャリア濃度n層4の上に膜厚約0.2 μmのGaNから成るi層50が形成されている。又、そのi層50の所定領域には低抵抗のp型を示すp型部5が形成されている。

【0009】i層50の上面からは、i層50と低キャリア濃度n層4とを貫通して高キャリア濃度n<sup>+</sup>層3に至る孔15が形成されている。その孔15を通して高キャリア濃度n<sup>+</sup>層3に接合されたアルミニウムで形成された電極52がi層50上に形成されている。又、p型部5の上面には、p型部5に対するアルミニウムで形成された電極51が形成されている。高キャリア濃度n<sup>+</sup>層3に対する電極52は、p型部5に対してi層50により絶縁分離されている。

【0010】次に、この構造の発光ダイオード10の製造方法について説明する。製造工程を示す図2から図8は、ウエハにおける1素子のみに関する断面図であり、実際には図に示す素子が繰り返し形成されたウエハに関して次の製造処理が行われる。そして、最後に、ウエハが切断されて各発光素子が形成される。

【0011】上記発光ダイオード10は、有機金属化合物気相成長法(以下「MOVPE」と記す)による気相成長により製造された。用いられたガスは、NH<sub>3</sub>とキャリアガスH<sub>2</sub>とトリメチルガリウム( $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ ) (以下「TMG」と記す)とトリメチルアルミニウム( $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ) (以下「TMA」と記す)とシラン( $\text{SiH}_4$ )とビスシクロペンタジエニルマグネシウムMg(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (以下、「CP<sub>2</sub>Mg」と記す)である。

【0012】図2に示す構成に、各層が積層される。その手順を説明する。有機洗浄及び熱処理により洗浄したA面を主面とする単結晶のサファイア基板1をMOVPE装置の反応室に載置されたサセプタに装着する。次に、常圧でH<sub>2</sub>を流速2 litre/分で反応室に流しながら温度1100℃でサファイア基板1を気相エッチングした。次に、温度を400℃まで低下させて、H<sub>2</sub>を20 litre/分、NH<sub>3</sub>を10 litre/分、TMAを $1.8 \times 10^{-5}$ モル/分、TMGを $1.6 \times 10^{-4}$ モル/分で供給して $\text{Al}_{x1}\text{Ga}_{1-x1}\text{N}$ ( $x=0.1$ )のバッファ層2が約500 Åの厚さに形成された。

【0013】次に、サファイア基板1の温度を1150℃に保持し、H<sub>2</sub>を20 litre/分、NH<sub>3</sub>を10 litre/分、TMGを $1.7 \times 10^{-4}$ モル/分、H<sub>2</sub>で0.86ppmまで希釈したシラン( $\text{SiH}_4$ )を200 ml/分の割合で30分間供給し、膜厚約



2.2 $\mu$ m、キャリア濃度  $1.5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$  のGaN から成る高キャリア濃度  $n^+$  層3を形成した。

【0014】続いて、サファイア基板1の温度を1150℃に保持し、 $\text{H}_2$ を20 litre/分、 $\text{NH}_3$ を10 litre/分、TMGを $1.7 \times 10^{-4}$ モル/分の割合で20分間供給し、膜厚約1.5 $\mu$ m、キャリア濃度  $1 \times 10^{15}/\text{cm}^3$  のGaN から成る低キャリア濃度  $n$ 層4を形成した。次に、サファイア基板1を900℃にして、 $\text{H}_2$ を20 litre/分、 $\text{NH}_3$ を10 litre/分、TMGを $1.7 \times 10^{-4}$ モル/分、 $\text{CP}_2\text{Mg}$ を $3 \times 10^{-6}$ モル/分の割合で3分間供給して、膜厚0.2 $\mu$ mのGaNから成る  $i$ 層50を形成した。この状態では、 $i$ 層50は絶縁体である。

【0015】図3に示すように、 $i$ 層50の上に、スパッタリングにより $\text{SiO}_2$ 層11を2000Åの厚さに形成した。次に、その $\text{SiO}_2$ 層11上にフォトリソグرافを塗布した。そして、フォトリソグرافにより、 $i$ 層50において $n$ 層4に至るように形成される孔15に対応する電極形成部位Aのフォトリソグرافを除去した。

【0016】次に、図4に示すように、フォトリソグراف12によって覆われていない $\text{SiO}_2$ 層11をフッ化水素酸系エッチング液で除去した。次に、図5に示すように、フォトリソグراف12及び $\text{SiO}_2$ 層11によって覆われていない部位の  $i$ 層50とその下の低キャリア濃度  $n$ 層4と高キャリア濃度  $n^+$ 層3の上面一部を、真空度0.04 Torr、高周波電力0.44W/cm<sup>2</sup>、 $\text{BCl}_3$ ガスを10 ml/分の割合で供給しドライエッチングした後、Arでドライエッチングした。この工程で、高キャリア濃度  $n^+$ 層3に対する電極取出しのための孔15が形成された。

【0017】次に、図6に示すように、 $i$ 層50上に残っている $\text{SiO}_2$ 層11をフッ化水素酸で除去した。次に、図7に示すように、 $i$ 層50の所定領域にのみ、反射電子線回折装置を用いて電子線を照射して、 $p$ 型半導体の  $p$ 型部5が形成された。電子線の照射条件は、加速電圧10KV、試料電流1 $\mu$ A、ビームの移動速度0.2mm/sec、ビーム径60 $\mu$ m $\phi$ 、真空度 $2.1 \times 10^{-5}$ Torrである。この電子線の照射により、 $i$ 層50の抵抗率は $10^8 \Omega\text{cm}$ 以上の絶縁体から抵抗率35 $\Omega\text{cm}$ の  $p$ 型半導体となった。

【0018】この時、 $p$ 型部5以外の部分、即ち、電子線の照射されなかった部分は、絶縁体の  $i$ 層50のままである。従って、 $p$ 型部5は、縦方向に対しては、低キャリア濃度  $n$ 層4と  $p$   $n$ 接合を形成するが、横方向には、 $p$ 型部5は、周囲に対して、 $i$ 層50により電氣的に絶縁分離される。

【0019】次に、図8に示すように、 $p$ 型部5と  $i$ 層50の上面と孔15を通して高キャリア濃度  $n^+$ 層3と、Al層20が蒸着により形成された。そして、そのAl層20の上にフォトリソグراف21を塗布して、フォトリソグرافにより、そのフォトリソグراف21が高キャリア濃度  $n^+$ 層3及び  $p$ 型部5に対する電極部が残るように、所定形状にパターン形成した。

【0020】次に、そのフォトリソグراف21をマスクとして下層のAl層20の露出部を硝酸系エッチング液でエッチングし、フォトリソグراف21をアセトンで除去した。このようにして、図1に示すように、高キャリア濃度  $n^+$ 層3の電極52、 $p$ 型部5の電極51を形成した。その後、上述のように形成されたウエハが各素子毎に切断された。

【0021】尚、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ のバッファ層の結晶構造は、無定形構造の中に、多結晶又は微結晶が混在した状態であると思われる。このような結晶状態の時に、その層の上に成長するGaN層の結晶性が良くなると思われる。GaN層の結晶性を良くするには、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ のバッファ層における多結晶又は微結晶の存在割合は1~90%、その大きさは0.1 $\mu$ m以下が望ましいと思われる。

#### 【0022】第2実施例

図1に示す構造の第1実施例の発光ダイオードにおいて、高キャリア濃度  $n^+$ 層3、低キャリア濃度  $n$ 層4、 $i$ 層50、 $p$ 型部5を、それぞれ、 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.3}\text{N}$ とした。高キャリア濃度  $n^+$ 層3は、シリコンを添加して電子濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ に形成し、低キャリア濃度  $n$ 層4は不純物無添加で電子濃度 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ に形成した。 $i$ 層50はマグネシウム(Mg)を添加し、 $p$ 型部5はその後、所定の領域に電子線を照射して正孔濃度 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ に形成した。

【0023】次に、この構造の発光ダイオード10も第1実施例の発光ダイオードと同様に製造することができる。トリメチルインジウム( $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ )がTMG、TMA、シラン、 $\text{CP}_2\text{Mg}$ ガスに加えて使用された。生成温度、ガス流量は第1実施例と同じである。トリメチルインジウムを $1.7 \times 10^{-4}$ モル/分で供給することを除いて他のガスの流量は第1実施例と同一である。

【0024】このようにして製造された発光ダイオード10の発光強度を測定したところ10mcdであり、発光寿命は、 $10^4$ 時間であった。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の具体的な一実施例に係る発光ダイオードの構成を示した構成図。

【図2】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図3】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図4】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図5】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図6】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図7】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図8】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した

断面図。

【符号の説明】

1 0…発光ダイオード

1…サファイア基板

2…バッファ層

3…高キャリア濃度  $n^+$  層

4…低キャリア濃度  $n$  層

5… $p$  型部

5 0… $i$  層

5 1, 5 2…電極

1 5…孔